

# Stickstoffoxidgearme Verbrennung und Primärentschwefelung industrieller Feuerungen

Jeschar, Rudolf  
Schopf, Norbert

Veröffentlicht in:  
Jahrbuch 1985 der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.35-55



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

15.6.1985 in Clausthal

## **Stickstoffoxidarme Verbrennung und Primärentschwefelung industrieller Feuerungen\*)**

Von **Rudolf Jeschar und Norbert Schopf\*\*)**

### **Einleitung**

Man braucht kein „Grüner“ zu sein, um sich mit dem Schutz unserer Umwelt zu beschäftigen. Vielmehr ist Umweltschutz ein Thema, mit dem sich inzwischen alle Gruppen unserer Bevölkerung auseinandersetzen. Es ist deshalb verständlich, daß diese Problematik längst zu einer ernstzunehmenden und vielschichtigen Aufgabe auch für die Wissenschaft geworden ist. Der Grund mag wohl sein, daß wohlhabende Länder reich genug sind, um sich einen verstärkten Schutz ihrer Umwelt leisten zu können. Allerdings produziert Wohlstand auch Umweltprobleme. Auf der anderen Seite scheint es aber tatsächlich fünf vor zwölf zu sein, wenn man z.B. an die nicht abreißende Diskussion um die kranken Wälder im Zusammenhang mit dem saueren Regen denkt, obwohl diese Zusammenhänge nicht ganz geklärt sind.

Es wäre aber ein Irrtum anzunehmen, man könne mit weniger Technik unsere Umweltprobleme lösen. Eher das Gegenteil ist der Fall. Gerade die ärmsten Länder dieser Welt sind es, die in nie gekanntem Ausmaß unsere Umwelt zerstören. Jährlich werden nämlich dort etwa 250.000 km<sup>2</sup> Waldfläche vernichtet, weil man wegen der rasch wachsenden Bevölkerung Ackerland benötigt oder die letzten Bäume aus Mangel an sonstiger Energie ganz einfach als Heizmaterial zum Kochen verwendet.

Auch unsere Urwälder verschwanden einst aus dem gleichen Grunde. Allerdings konnte man in Mitteleuropa einen ausreichenden Waldbestand erhalten, nachdem seit Mitte des vorigen Jahrhunderts andere Energiequellen, nämlich Kohle und schließlich Erdöl, Erdgas und Kernenergie zur Verfügung stehen. Es sei die Frage erlaubt, was wohl von unseren Wäldern übrig geblieben wäre, wenn wir diese Energiequellen nicht gehabt hätten. Wenn nun ausgerechnet durch die Nutzung dieser fossilen Ersatzbrennstoffe, so möchte ich sie bezeichnen, unsere Wälder bedroht werden, so darf dies uns eigentlich nicht allzu sehr beunruhigen, weil wir inzwischen die Wirtschaftskraft und auch die Phantasie besitzen, um in angemessener Zeit geeignete Technologien zur Vermeidung derartiger Schäden bereitzustellen. Man könnte sich höchstens fragen, warum eine derartige Entwicklung nicht schon früher eingeleitet wurde. Es ist nun aber eine altbekannte Tatsache, daß sich Politik, Wissenschaft und Wirtschaft vielen Aufgaben erst dann annehmen, nachdem die Bevölkerung eine entsprechende Bewußtseinsreife

---

\*) Vortrag von R. Jeschar auf der Plenarversammlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft (BWG am 15. Juni 1985 in Clausthal-Zellerfeld.

\*\*) Prof. Dr.-Ing. R. Jeschar und Dipl.-Ing. N. Schopf, Institut für Energieverfahrenstechnik der TU Clausthal, Agricolastraße 4, 3392 Clausthal-Zellerfeld.

erlangt hat, und bereit ist, die sich daraus ergebenden wirtschaftlichen Belastungen mitzutragen.

Dabei ist das Problem der Waldschädigung, z. B. durch schwefelhaltige Abgase seit langem bekannt. Professor Karl Schnabel, der von 1875–1900 an der damaligen Bergakademie das Fach Metallhüttenwesen lehrte und auch viele schöne Studentenlieder gedichtet hat, schreibt in einem seiner Verse:

„Es ragen dunkle Tannen zum Himmel ohne Zahl,  
und weißer Nebel hebt sich empor aus diesem Tal,  
er riecht so schwefelig sauer und tötet Baum und Strauch,  
das ist des Harzes Herold, der ‚bied’re Hüttenrauch‘!  
Kein Mensch kann ihm entfliehen!  
Ein jeder muß daran riechen!  
Und räuspern sich und pusten  
und fluchen laut und husten.“

Solange es sich nur um ein lokal begrenztes Problem gehandelt hat, wurde also die Schädigung der Bäume sogar romantisch besungen.

Viele Industriebilder aus dieser Zeit zeigen aus der gleichen Einstellung heraus fast immer rauchende Schlote. Auch das Wappen der alten Bergakademie und heutigen Technischen Universität Clausthal zeigt eine solche Rauchfahne über einem Schacht-ofen.

Umweltbelastungen stehen also vor allem im Zusammenhang mit der Nutzung von Energie. Das ist möglicherweise auch ein Grund, warum Prometheus an den Kaukasus geschmiedet wurde, nachdem er das Feuer vom Himmel geholt und den Menschen auch noch den Gebrauch des Feuers gelehrt hatte. Entgegen der griechischen Göttersage muß er sich auch heute noch dort befinden und wird wohl noch lange auf seine Begnadigung warten müssen.

Dabei denke ich auch daran, daß derzeit 95% der Luftschadstoffe wie CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und Kohlenwasserstoffe aus Feuerungen einschließlich der Wärmekraftmaschinen stammen. Zu einem ernststen Problem sind aber diese Schadstoffe natürlich erst mit dem überaus starken Anstieg des Energieverbrauchs geworden, wie dies anhand einiger Bilder verdeutlicht werden soll.

### **Energieverbrauch und Schadstoffemissionen**

Die Entwicklung des gesamten Primärenergieverbrauches der Welt in den letzten einhundert Jahren ist in *Bild 1* [1,2] dargestellt. Man erkennt den steilen Anstieg mit durchschnittlich 5% pro Jahr, was eine Verdoppelung innerhalb von 14 Jahren bedeutet. Während der Weltkriege und der Weltwirtschaftskrise sind deutliche Einbrüche zu erkennen. Der Anstieg des Primärenergieverbrauches wird in Zukunft aufgrund energietechnischer Optimierungen nicht in der gleichen Weise fortschreiten. Dennoch wird bis zum Jahre 2010 eine Verdoppelung von heute 10 Mrd. t SKE auf dann 20 Mrd. t SKE

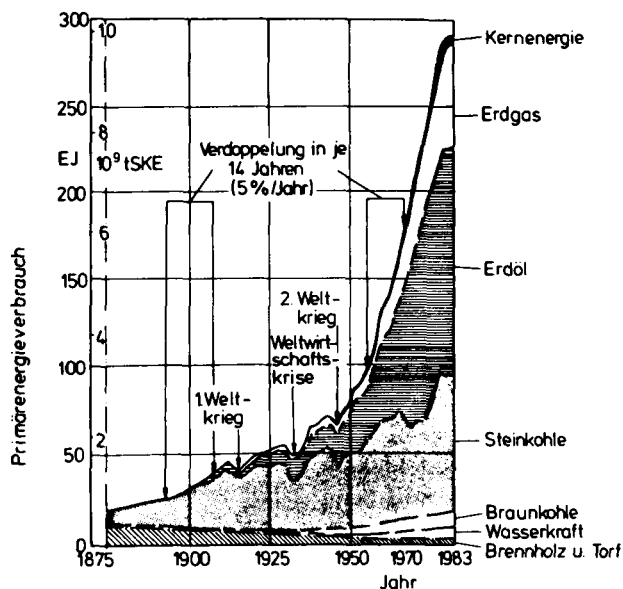


Bild 1:  
Primärenergieverbrauch der Welt von 1875 bis 1983 [1, 2]

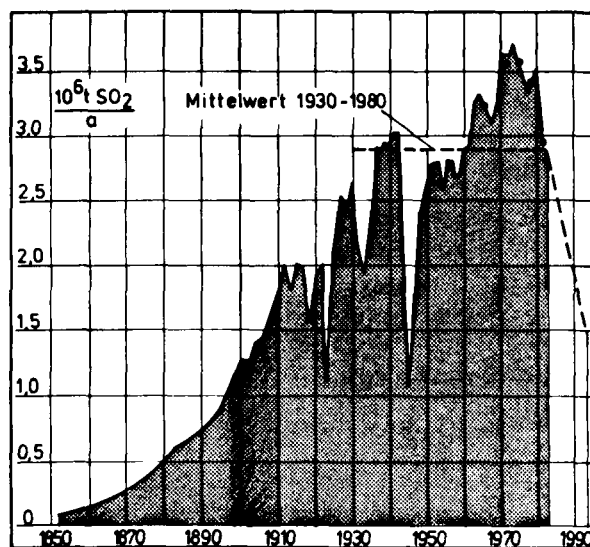


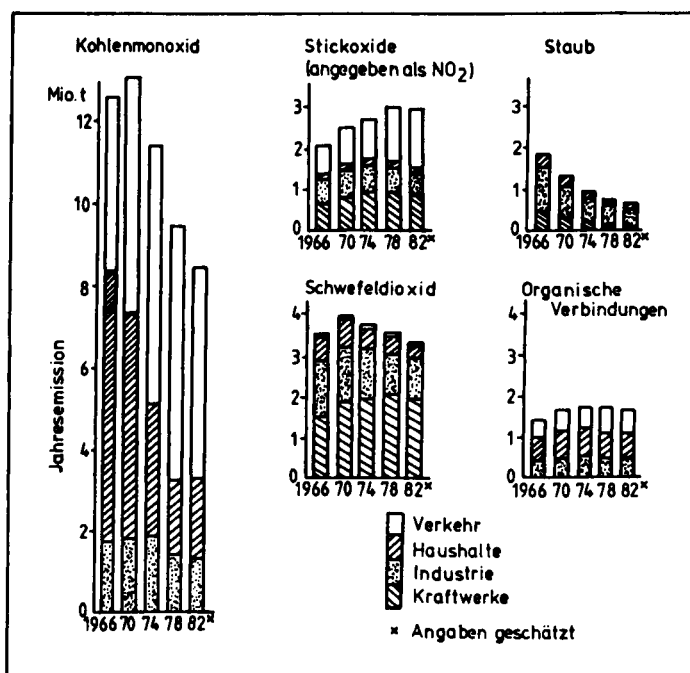
Bild 2:  
Schwefeldioxid-Emissionen für den Bereich der Bundesrepublik Deutschland [3]

erwartet, der im wesentlichen auf den enormen Nachholbedarf der sogenannten „unterentwickelten“ Länder zurückzuführen ist.

Da eine deutliche Verschiebung vom Primärenergieträger Kohle weg hin zu Erdöl und Erdgas stattgefunden hat (Bild 1), ist der Anstieg der Schwefeldioxidemissionen, in Bild 2 dargestellt für den Bereich der Bundesrepublik Deutschland, seit Mitte der 60er Jahre weniger ausgeprägt [3]. Tendenziell ist jedoch bei  $\text{SO}_2$ , das hier stellvertretend für alle gasförmigen Luftschadstoffe steht, der Verlauf der gleiche wie bei dem Primärenergieverbrauch. Durch das Inkrafttreten der Verordnung für Großfeuerungsanlagen [4] wird die  $\text{SO}_2$ -Belastung der Umwelt in der Mitte der 90er Jahre auf den Stand von 1910 zurückgegangen sein.

Bild 3 zeigt die Entwicklung der Jahresemissionen in der Bundesrepublik Deutschland seit 1966 unterteilt nach Verbrauchergruppen. Auf die Emissionen von Staub und Kohlenwasserstoffen wird in diesem Beitrag nicht näher eingegangen.

Das Kohlenmonoxid stammt zum überwiegenden Teil aus Kraftfahrzeugmotoren, der Rest zu etwa gleichen Teilen aus Haushalts- und Industrief Feuerungen. Durch die Einführung der Katalysatortechnik bei Kraftfahrzeugen wird diese Schadstoffkomponente in Zukunft deutlich abnehmen. Ähnliches kann für Stickoxide angenommen werden, die zu etwa  $\frac{3}{4}$  aus Kraftfahrzeugen plus Kraftwerken stammen.



Quelle: Umweltbundesamt Berlin 1983

Bild 3:

Entwicklung der Jahresemissionen in der Bundesrepublik Deutschland

Der Anteil der Schwefeldioxidemissionen aus Kraftwerken wird, wie bereits erwähnt, ebenfalls deutlich abnehmen. Dagegen werden Emissionsgrenzen für kleine bis mittelgroße Industriefeuerungen erst durch die in Kürze bevorstehende Novellierung der TA Luft festgelegt werden. Die im Entwurf vorgeschlagenen Grenzwerte sind jedoch in der Regel so hoch, daß in diesem Bereich noch keine deutliche  $\text{SO}_2$ -Minderung in Sicht ist. Dies hängt im wesentlichen damit zusammen, daß für diese Anlagen-Größen die bisher zur Verfügung stehenden Entschwefelungsverfahren einen nicht zu verantwortenden Investitionsaufwand erfordern würden.

Einen Auszug aus der schon mehrfach genannten Großfeuerungsanlagen-Verordnung zeigt die Tabelle in Bild 4. Sie gilt für Feuerungen mit einer Leistung von mindestens 50 MW thermischer Leistung. Für die größten kohlebefeuerten Anlagen mit einer Leistung von mehr als 300 MW werden demnach nur noch  $400 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  Abgase zugelassen. Für die mittelgroßen Einheiten werden Werte von höchstens  $2000 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  gefordert. Die zulässigen Werte für Kraftwerke mit flüssigen Brennstoffen sind der Spalte rechts daneben zu entnehmen. Die entsprechenden Werte für Altanlagen stehen im rechten Teil dieser Tabelle. Für diese Betriebe wird allerdings eine Übergangszeit von 5 Jahren eingeräumt. In der unteren Spalte sind schließlich die derzeitig zulässigen Werte für  $\text{NO}_x$  angegeben. Auf der Umweltministerkonferenz am 5. April 1984 sind jedoch schon wesentlich geringere Grenzwerte zur Verminderung der Stickstoffoxidemissionen beschlossen worden [5]. Sie besitzen jedoch noch keine Gesetzeskraft. Welche technischen und finanziellen Anstrengungen erforderlich sind, um diese Werte zu erreichen, erkennt man, wenn man sich klarmacht, daß die derzeitigen  $\text{SO}_2$ -Gehalte im Abgas von kohlebefeuerten Großkraftwerken zwischen  $2500$  und  $7000 \text{ mg/m}^3$  liegen. Es wird also eine Reduzierung bis auf 95%, bezogen auf die jetzigen Maximalwerte, verlangt. In welcher Weise dadurch die Stromerzeugungskosten erhöht wer-

		Neuanlagen für		Altanlagen für *)	
		feste Brennstoffe	flüssige Brennstoffe	feste Brennstoffe	flüssige Brennstoffe
$\text{SO}_2$	> 300 MW (therm.)	400 sowie 85% Minder.	400 sowie 85% Minder.	400 sowie 85% Minder**	400 sowie 85% Minder.**)
	100 bis 300 MW (therm.)	2000 sowie 60% Minder.	1700 sowie 60% Minder.	2500	2500
	50 bis 100 MW (therm.)	2000***)	1700	2500	2500
$\text{NO}_x$ (gerechnet als $\text{NO}_2$ )				1000 1300**)	700 2000* )
		*) Schmelzfeuerungen **) Kohlenstaubfeuerungen mit trockenem Ascheabzug ***) Wirbelschichtfeuerungen: 400 oder 75% Minder. *) Die Grenzwerte sind spätestens 5 Jahre nach Inkrafttreten der VO einzuhalten **) Für Anlagen, die länger als 30000 h betrieben werden sollen			

Emissionsgrenzwerte der „Verordnung über Großfeuerungsanlagen“.

Angaben in  $\text{mg/m}^3$  (i. N. tr.) bei je nach Anlagentyp festgelegtem  $\text{O}_2$ -Gehalt.

Bild 4:

Auszug aus der Verordnung über Großfeuerungsanlagen [4]

den, hängt im wesentlichen von den Betriebsstunden der Kraftwerke ab. So werden sich für einen 750 MW-Block bei 3000 h/a die spezifischen Stromkosten zwischen 1,2 und 1,8 Dpf/kWh, bei 6000 h/a jedoch nur noch zwischen 0,86 und 1,1 Dpf/kWh erhöhen [6]. Die Kosten für die  $\text{NO}_x$ -Abscheidung können zur Zeit noch nicht abgeschätzt werden.

### Technik der Entschwefelung

Bei der Entschwefelung von Feuerungen kann man grundsätzlich zwei Verfahrensvarianten unterscheiden (Bild 5):

1. Entschwefelung in der Feuerung (Primärentschwefelung)
2. Entschwefelung im Rauchgas (Sekundärentschwefelung).

Bei der nassen Rauchgasentschwefelung wird beispielsweise eine Suspension von Kalksteinmehl in Wasser („Kalkmilch“) in einen innigen Kontakt mit dem Rauchgasstrom gebracht. Das Schwefeldioxid wird ausgewaschen; als Endprodukt erhält man nach einigen Aufbereitungsstufen Gips. Naßverfahren nach dieser oder auch anderen Varianten sind allgemein sehr effektiv. Man erreicht eine bis zu 95%ige Entschwefelung.

Bei den Halbtrockenverfahren wird dem Additiv, in der Regel Kalkhydrat, nur soviel Wasser zugegeben, daß dieses nach Einsprühen der Kalkmilch in den Rauchgasstrom vollständig verdampft. Es fällt also unmittelbar ein festes Produkt (Staub) an, das allerdings nicht wiederverwendet werden kann, sondern deponiert werden muß.

Daneben gibt es noch Trockenverfahren der Rauchgasentschwefelung, bei denen z. B. das  $\text{SO}_2$  an Aktivkoks angelagert wird. Als Produkt erhält man beispielsweise Schwefelsäure.

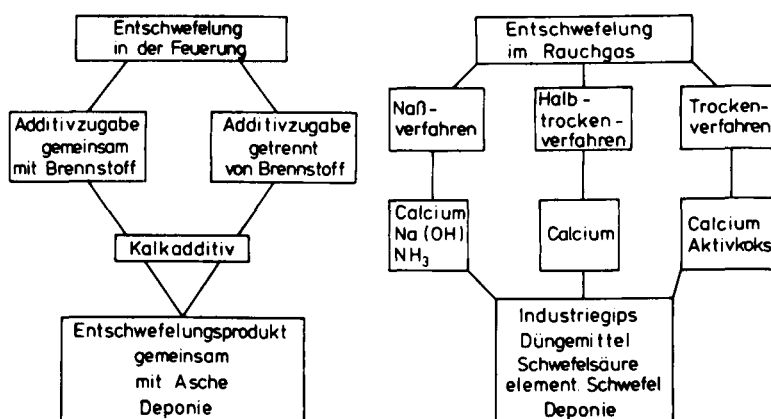


Bild 5:  
Stammbaum der Entschwefelungsverfahren von Feuerungen

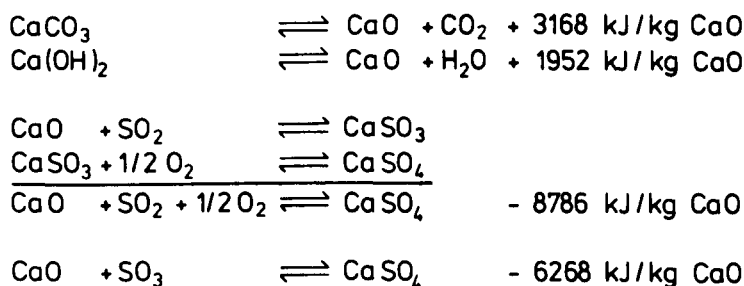
Alle Verfahren der sekundären Rauchgasentschwefelung erfordern einen hohen Investitionsaufwand. Dieser ist im allgemeinen geringer bei den Verfahren der Primärentschwefelung in der Feuerung. Eine einfache Technik besteht darin, ein geeignetes Additiv gemeinsam mit dem Brennstoff der Feuerung zuzuführen. Untersuchungen dieser Art sind beispielsweise bei den Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerken (RWE) durchgeführt worden, indem der Braunkohle Kalksteinmehl zugemischt wurde [7]. Die Ergebnisse waren jedoch unbefriedigend. Wesentlich günstiger sind die Resultate bei der Wirbelschichtfeuerung, da hier die notwendigen Reaktionsbedingungen besser eingestellt werden können [8]. Doch ist die Wirbelschichttechnologie leider recht aufwendig und entsprechend teuer.

Es zeigt sich, daß alle bisherigen Entschwefelungsverfahren für Feuerungen kleiner bis mittlerer Größen entweder zu teuer sind oder keine ausreichende Wirkung haben. Aus diesem Grunde wird am Institut für Energieverfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal eine entsprechende Entwicklung durchgeführt. Es handelt sich um eine Entschwefelung in der Feuerung. Die Wirksamkeit dieser Primärentschwefelung reagiert sehr empfindlich auf die thermischen Bedingungen des Prozesses, die bei der Entwicklung zu berücksichtigen sind. Daher werden im folgenden zunächst die erforderlichen Grundlagen kurz dargestellt.

### Grundlagen zur Heißentschwefelung

An dieser Stelle sollen kurz die Vorgänge bei der Entschwefelung mit Kalkadditiven im Bereich hoher Temperaturen zusammengefaßt werden. *Bild 6* zeigt die Bruttogleichungen für die drei Additive Kalkstein, gebrannter Kalk und Calciumhydroxid, die bei diesen Verfahren ausschließlich eingesetzt werden. Gebrannter Kalk verbindet sich direkt zum Sulfat. Die beiden anderen Additive werden dagegen zunächst unter Wärmeverbrauch zum CaO zersetzt und reagieren dann wie vorher. Am kostengünstigsten ist die Entschwefelung mit Kalkstein.

Die thermodynamischen Bedingungen für den günstigsten Temperaturbereich entnimmt man *Bild 7*. Links im Bild sind die sogenannten Zersetzungsgleichgewichte dargestellt. Geht man davon aus, daß der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Verbrennungsgase im Feuer-



*Bild 6:*

*Reaktionen von SO<sub>2</sub> mit Kalkstein (CaCO<sub>3</sub>), Kalkhydrat (Ca(OH)<sub>2</sub>) und Kalk (CaO)*



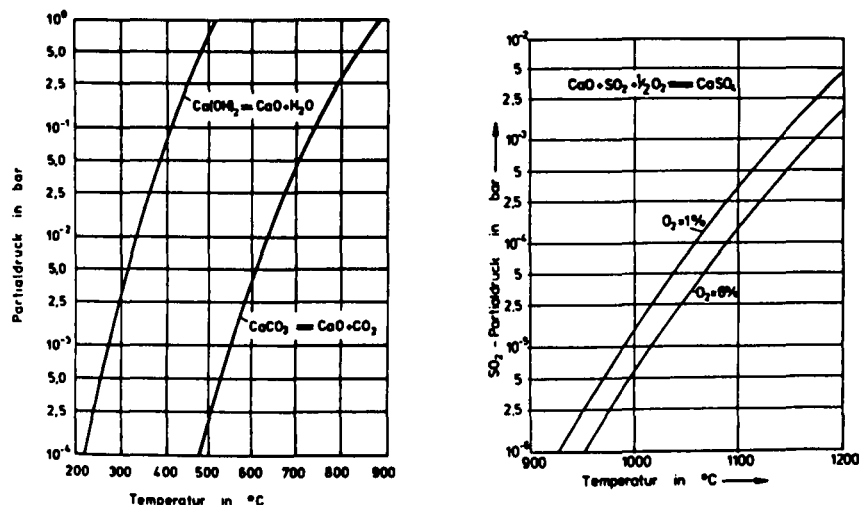


Bild 7:

Gleichgewichtspartialdruck für die Zersetzung von Additiven und Bildung von Sulfat

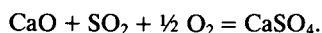
raum etwa 10–15% beträgt, so muß die Temperatur wenigstens 800°C sein, damit z. B. Kalkstein zu CaO zersetzt werden kann, bevor eine Einbindung von SO<sub>2</sub> möglich ist. Demgegenüber zeigt aber das rechte Teilbild, daß sich entsprechend den Schwefelgehalten in Kohlefeuerungen oberhalb von 1200°C das Calciumsulfat wieder zersetzen würde. Da andererseits bei derartig hohen Temperaturen die Oberfläche der CaO-Partikel versintern würde, können diese auch bei einer späteren Abkühlung nur noch wenig Schwefel abbinden. Der Direktentschwefelung in der Feuerung sind also von Haus aus recht enge Temperaturgrenzen zwischen 800 und 1100°C gesetzt.

Anhand einer Modellverstellung soll der Reaktionsablauf der SO<sub>2</sub>-Einbindung mit dem Additiv Kalksteinmehl verdeutlicht werden. Ein CaCO<sub>3</sub>-Teilchen wird zunächst gemäß der globalen Reaktionsgleichung



entsäuert (Bild 8). Im Verlaufe dieser endothermen Reaktion diffundiert das CO<sub>2</sub> durch die poröse CaO-Schicht in die umgebende Atmosphäre, bis am Ende ein poröses CaO-Partikel vorliegt.

Dieser erste Reaktionsschritt ist vergleichsweise schnell, so daß man sich die exotherme Sulfatationsreaktion gedanklich im Anschluß daran vorstellen kann



Es bildet sich eine dichte Sulfathülle um das Partikel, die mit fortschreitender Reaktionszeit die Diffusion des SO<sub>2</sub> zum verbleibenden CaO-Kern behindert.

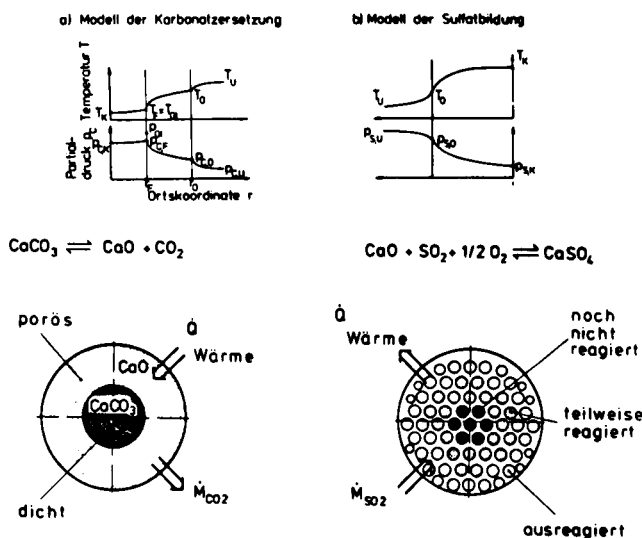


Bild 8:  
Zur Kinetik der Entsäuerung und Entschwefelung

Aus den genannten Zusammenhängen ergeben sich unmittelbar die Bedingungen für eine effektive Heißentschwefelung:

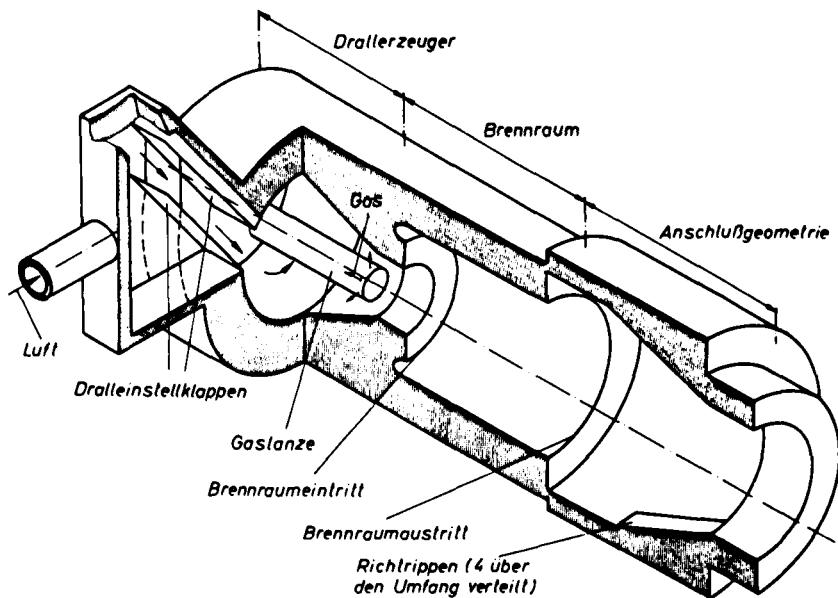
1. Einhaltung enger Temperaturgrenzen im Bereich 800–1100°C
2. Verwendung möglichst feinkörniger Additive
3. Gute Dispergierung und Vermischung der Additive im Rauchgas.

### Eigenes Heißentschwefelungsverfahren

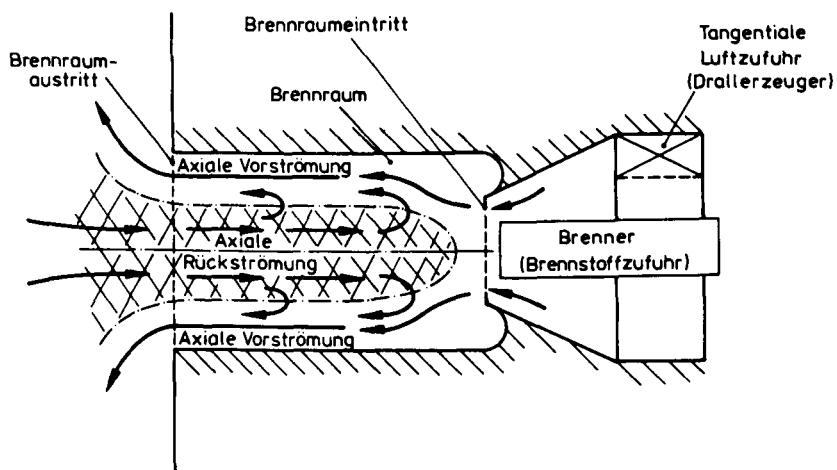
Bild 9 zeigt die Schnittdarstellung des am Institut für Energieverfahrenstechnik für die Entschwefelungsversuche benutzten Drallbrennkammersystems [9]. Es besteht aus den Hauptkomponenten Drallerzeuger, Brennraum, Brennstofflanze und Anschlußgeometrie.

Die Verbrennungsluft, die je nach Erfordernissen mit einem elektrischen Luftvorwärmer erhitzt werden kann, strömt durch verstellbare Drallklappen mit veränderbarem Winkel in den Drallerzeuger ein. Bis zum Eintritt in den Brennraum wird ihre Axialgeschwindigkeitskomponente durch Verengung des Querschnittes erhöht. Am Brennraumeintritt vermischt sich der durch die zentral angeordnete Brennstofflanze eingebrachte Brennstoff (Erdgas oder mit Preßluft zerstäubtes Heizöl) mit der Luft. Die Verbrennungsreaktion verläuft vollständig innerhalb des Brennraumes.

Die Anschlußgeometrie ist aufgrund strömungstechnischer Erfordernisse notwendig. Die durch sie gegebene unetstetige Querschnittserweiterung am Brennraumaustritt führt dort zu einer Entkopplung zwischen der stromabwärts gerichteten, stark verdrall-



**Bild 9:**  
*Drallbrennkammersystem des Instituts für Energieverfahrenstechnik*



**Bild 10:**  
*Strömungsführung im Drallbrennkammersystem*

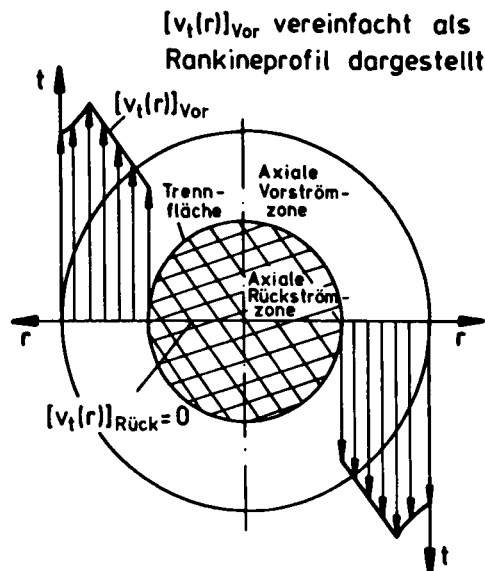


Bild 11:

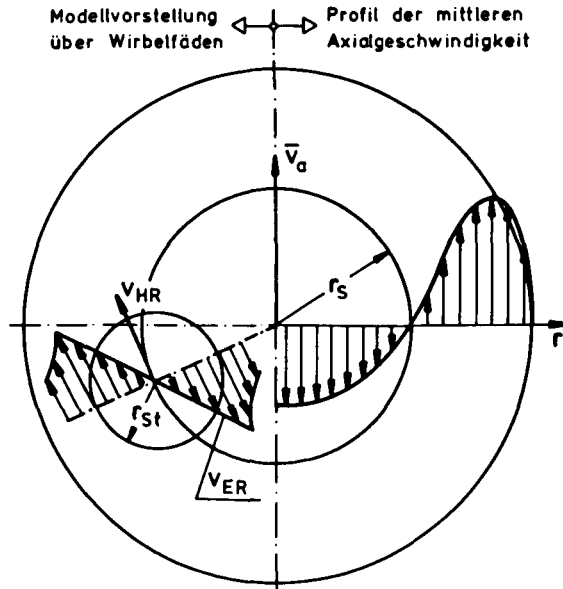
*Tangentialgeschwindigkeitssprung am Brennnraumaustritt*

ten Strömung und der bei überkritischem Drall sich einstellenden inneren Rezirkulationszone (Bild 10), so daß die Rückströmung nahezu unverdrallt in den Brennraum eintritt (Bild 11). Dieser große Tangentialgeschwindigkeitsgradient am Brennnraumaustritt bewirkt die Ausbildung eines umlaufenden Wirbelfadens, der als zusätzliches vermischungsförderndes Element einen intensiven Stoffaustausch zwischen Vor- und Rückströmung bewirkt (Bild 12, [10] bis [14]). Das Drallbrennkammersystem kann also als nahezu idealer hydrodynamischer Rührer angesehen werden.

Wegen der guten Vermischungseigenschaften des Drallbrennkammersystems sind einerseits hohe Energieumsetzungsdichten bei vollständigem Ausbrand möglich (bis zu  $20 \text{ MW/m}^3$  bei Erdgas), andererseits führt dies auch zu einer relativ homogenen Temperaturverteilung im gesamten System.

Bild 13 zeigt das Temperaturfeld bei einer Brenneinstellung. Die Maximaltemperaturen von im Beispiel  $1175^\circ\text{C}$  treten in einem Ringquerschnitt in der Nähe des Brenneintrittes auf. Mit Ausnahme kleiner wandnaher Bereiche sind die niedrigsten Brennraumtemperaturen nur etwa  $100^\circ\text{C}$  tiefer. In der gesamten Anschlußgeometrie sind die Temperaturunterschiede ebenfalls gering mit  $50^\circ\text{C}$  bis max.  $100^\circ\text{C}$ .

Das Drallbrennkammersystem bietet also die Möglichkeit, die Entschwefelung bei relativ definierten Temperaturen zu untersuchen, wobei das Temperaturniveau zur Zeit durch Luftvorwärmung und Luftüberschuß einstellbar ist. Es ist eine Erweiterung der Versuchsanlage in der Hinsicht geplant, daß durch externe Rezirkulation kalter Rauchgase eine Beeinflussung des Temperaturniveaus bei nahstöchiometrischer Verbrennung möglich ist.



$v_{HR}$  : Hauptrotationsgeschwindigkeit des Wirbelfadenmittelpunktes

$v_{ER}$  : Eigenrotationsgeschwindigkeit um den Wirbelfadenmittelpunkt

$r_{St}$  : Starrkörperradius des Wirbelfadens

Bild 12:

Modellvorstellung über umlaufende Wirbelfäden

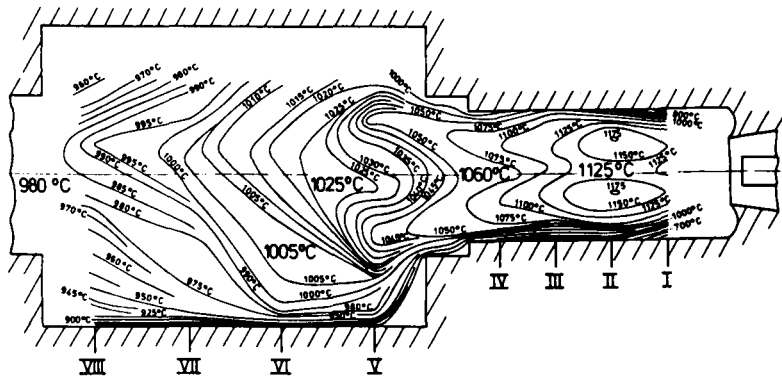


Bild 13:

Temperaturfeld in Brennraum und Anschlußgeometrie

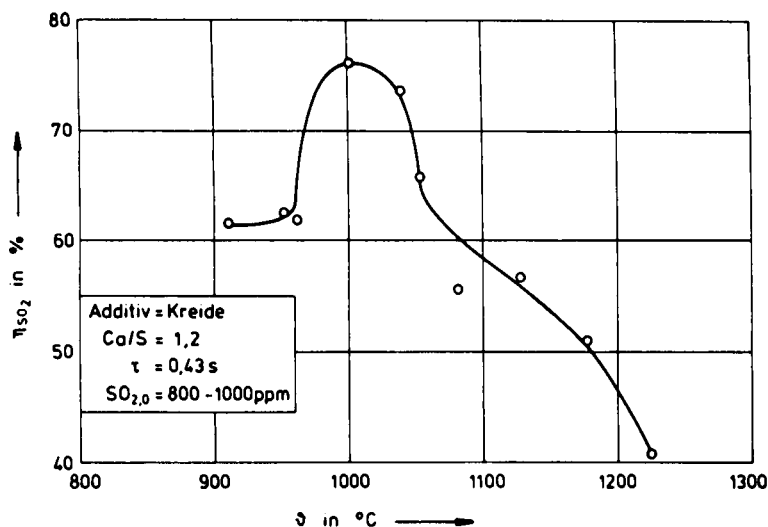


Bild 14:  
Einfluß der Temperatur auf den Entschwefelungsgrad

Für die Versuche zur Heißentschwefelung werden die Additive an der mit V bezeichneten Position (Bild 13) radial mit Transportluft in die Anschlußgeometrie eingedüst. Zur Dosierung wird ein am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal von Prof. Leschonski entwickeltes System (RODOS) verwendet, das auch für eine gute Dispergierung der Partikel sorgt [15].

Im folgenden werden Ergebnisse von Entschwefelungsversuchen  $\text{SO}_2$ -dotierter Erdgasflammen wiedergegeben und mit Literaturangaben verglichen. Die mittlere Verweilzeit im Reaktionsraum liegt bei allen Versuchen zwischen 0,4 und 0,5 s.

Für das Additiv Kreidekalkstein ist in Bild 14 der Entschwefelungswirkungsgrad als Funktion der Temperatur dargestellt. Es existiert ein ausgeprägtes Maximum im Bereich um  $1000^{\circ}\text{C}$ . Bei niedrigeren Temperaturen nehmen die Geschwindigkeiten der Entsäuerungs- und Sulfationsreaktion ab. Der schlechtere Umsatz bei Temperaturen oberhalb von etwa  $1050^{\circ}\text{C}$  ist auf eine zunehmende Verschiebung der Gleichgewichtslage der Sulfationsreaktion sowie bei noch höheren Temperaturen auch auf eine Ansinterung der Partikeloberfläche zurückzuführen. Aus Gleichgewichtsgründen müßte die Entschwefelung bei der hier gewählten Anfangskonzentration von etwa 1000 ppm  $\text{SO}_2$  oberhalb von  $1170^{\circ}\text{C}$  gegen null gehen. Daß dies bei den Messungen nicht der Fall ist, hängt damit zusammen, daß von der Temperaturmeßstelle bis zum Austritt aus dem Reaktionsraum noch ein Temperaturabfall von 50 bis  $100^{\circ}\text{C}$  auftritt, der Reaktor also nicht exakt isotherm im wissenschaftlichen Sinne ist.

In Bild 15 sind mit Kalziumkarbonat einer Partikelgrößenklasse 90% kleiner  $40 \mu\text{m}$  bei verschiedenen Temperaturen erzielte Entschwefelungswirkungsgrade als Funktion

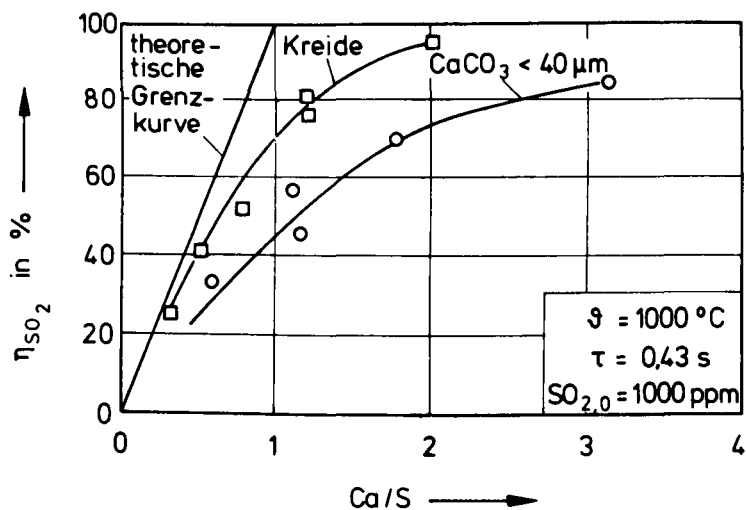


Bild 15:

Einfluß des molaren  $\text{Ca/S}$ -Verhältnisses und einer mittleren Reaktortemperatur auf die Entschwefelung mit Kalksteinmehl

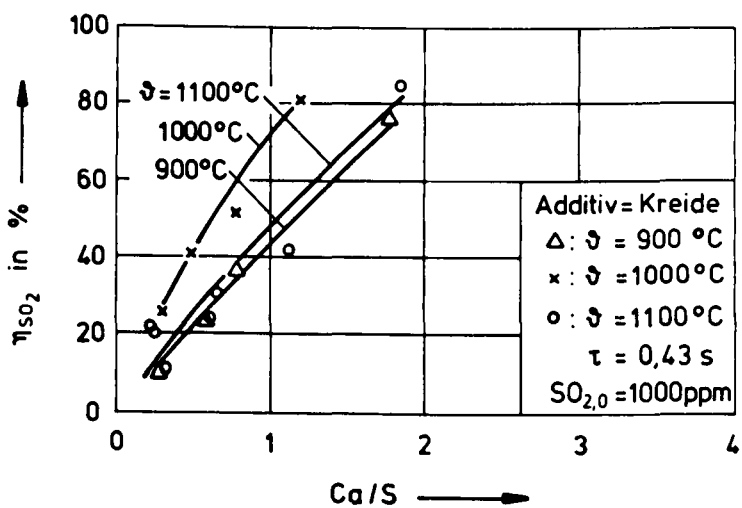


Bild 16:

Einfluß des molaren  $\text{Ca/S}$ -Verhältnisses und einer mittleren Reaktortemperatur auf die Entschwefelung mit Kreide

des molaren Ca/S-Verhältnisses dargestellt. Die Wirksamkeit dieses Additives ist bei 1000°C wesentlich besser als bei 900°C und 1100°C. Die maximale Entschwefelung beträgt etwa 50% bei einem Ca/S-Verhältnis von eins; mit einem Ca/S-Verhältnis von zwei werden etwa 70% erreicht.

Die in *Bild 16* als Funktion des Ca/S-Verhältnisses dargestellten Entschwefelungswirkungsgrade für eine Kreide mit gegenüber dem Kalksteinmehl wesentlich kleinerer Partikelgrößenverteilung (etwa 90% < 15 µm) zeigen ebenfalls bei 1000°C deutlich bessere Werte als bei 900°C bzw. 1100°C. Mit diesem Additiv ist bei stöchiometrischem Einsatz (Ca/S=1) eine 70%ige Entschwefelung erzielt worden.

In *Bild 17* sind die jeweils für 1000°C erzielten Entschwefelungswirkungsgrade für das Kalksteinmehl < 40 µm und die Kreide gegenübergestellt. Aufgrund der geringeren Korngröße und der größeren Porosität ist die Kreide als Additiv zur Heißentschwefelung im untersuchten System besser geeignet.

In *Bild 18* sind die am Institut für Energieverfahrenstechnik mit Kreide und Kalksteinmehl bei jeweils optimaler Reaktionstemperatur erreichten Entschwefelungswirkungsgrade mit Literaturwerten von halbtechnischen und großtechnischen Versuchen verglichen [7, 8, 17]. Die Dosierung von Kalkhydrat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zur Braunkohle eines Kraftwerkkesels (Versuchspunkte 7 bis 10 in *Bild 18*) liegen im Bereich der am Institut für Energieverfahrenstechnik gefundenen Ergebnisse. Die meisten anderen Werte liegen deutlich darunter. Dies ist mit den nicht optimalen Reaktionsbedingungen bezüglich der Temperaturführung und der makroskopischen Vermischung der Reaktionspartner zu erklären.

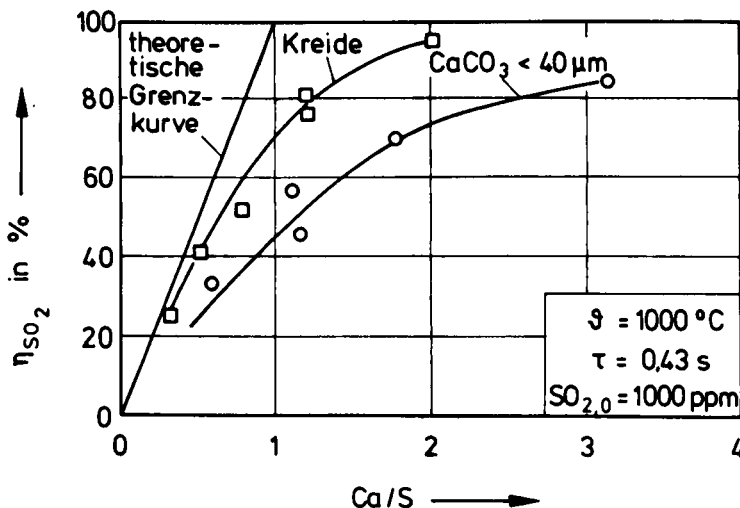


Bild 17:

Mit Kalksteinmehl und Kreide erreichte Schwefeldioxideinbindungen im Drallbrennkammersystem



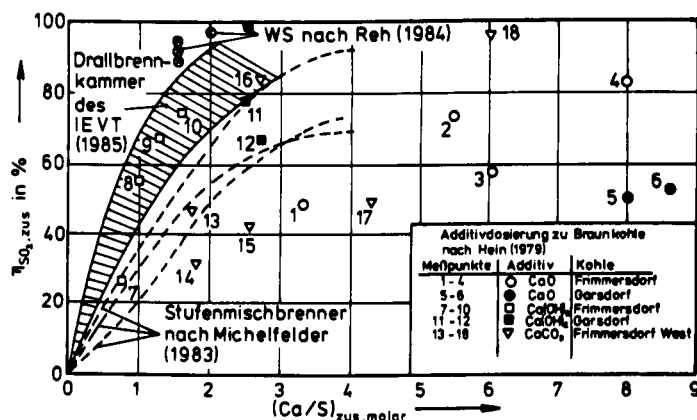


Bild 18:

Vergleich der Schwefeldioxydeinbindungen im Drallbrennkammersystem mit Schrifttumsangaben [7, 8, 17]

Die Versuchspunkte 19 bis 23 in Bild 18, die in einer Wirbelschichtfeuerung erzielt wurden, zeigen nur eine geringfügig höhere Entschwefelung, als wir sie in unseren eigenen Versuchen bisher erhalten haben. Dies deutet darauf hin, daß im untersuchten Drallbrennkammersystem nahezu die gleichen optimalen Vermischungs- und Temperaturbedingungen herrschen wie in einem Wirbelschichtreaktor.

### Ansätze zur Minderung der Stickstoffoxidemissionen von Feuerungen

NO<sub>x</sub>-Emissionen können prinzipiell auf zweierlei Art reduziert werden: Zum einen durch geeignete Reaktionsführung, wobei die Stickstoffoxidbildung unterdrückt werden kann, und zum anderen durch der Verbrennung nachgeschaltete Anlagen wie zum Beispiel die selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren). Auf letztgenannte Verfahren wird hier nicht näher eingegangen.

Um die NO<sub>x</sub>-Bildung durch die Reaktionsführung gezielt reduzieren zu können, ist es notwendig, zunächst die Bildungsmechanismen von Stickstoffoxiden in Flammen zu studieren. Die verschiedenen NO<sub>x</sub>-Bildungsmechanismen sind abhängig von der Stickstoffquelle und dem Bereich der Flamme, in dem sie ablaufen (Reaktionsmedium, siehe Bild 19). Bildet sich Stickstoffoxid in der Zone der Reaktionsprodukte aus Luftstickstoff, so wird aufgrund der dafür benötigten hohen Reaktionstemperaturen ( $\vartheta > 1300^\circ\text{C}$ ) von „thermischem“ NO gesprochen. Oxidiert aus dem Brennstoff stammender Stickstoff in der Flammenfront, bezeichnet man dies als „Brennstoff“-NO-Bildung. Das sogenannte „Prompt“-NO entsteht durch die Oxidation von Luftstickstoff in der Flammenfront und läßt sich deshalb als spezielle Art des „Brennstoff“-NO-Mechanismus auffassen.

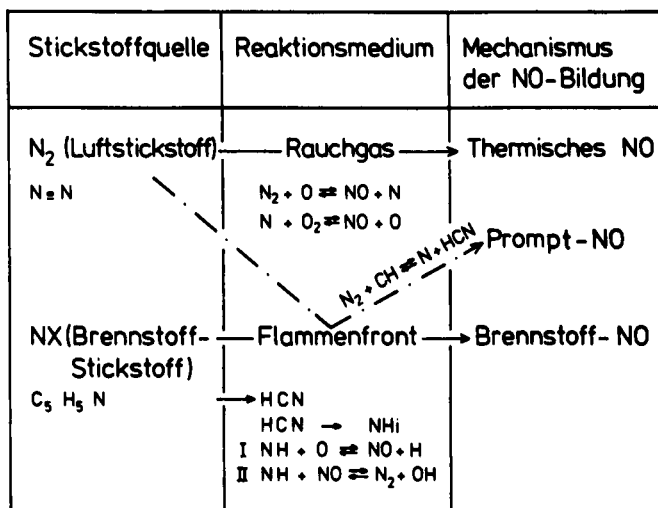


Bild 19:  
Schematische Darstellung der NO-Bildungsmechanismen

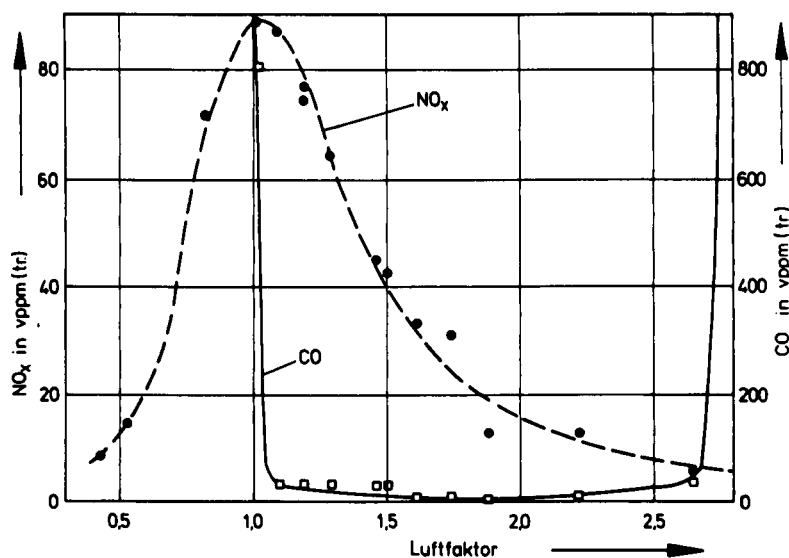


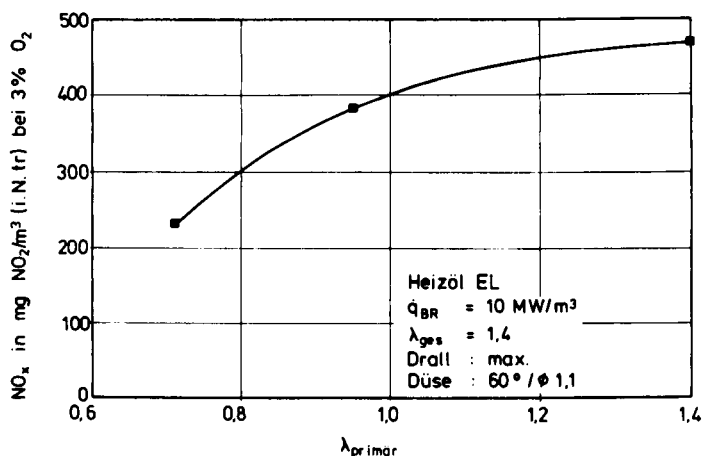
Bild 20:  
Einfluß des Luftfaktors auf die  $NO_x$ - und CO-Konzentration einer einstufigen Erdgasflamme

Während für die „thermische“ NO-Bildung Temperatur und Verweilzeit als wichtigste Einflußgrößen angesehen werden, ist für die NO-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff vor allem der Sauerstoffpartialdruck beziehungsweise der Luftüberschuß in der Verbrennungszone die bestimmende Größe. Die nach dem „Prompt“-NO-Mechanismus gebildete Stickoxidmenge ist vergleichsweise gering.

Daher bieten sich für die technische Realisierung eines  $\text{NO}_x$ -armen Brenners folgende Möglichkeiten an:

- zwei- oder mehrstufige Verbrennung mit Wärmeauskopplung, wobei die erste Stufe stark unterstöchiometrisch betrieben wird (Luftzahl  $< 0,8$ ),
- konstruktive Maßnahmen am Brenner mit dem Ziel, eine gewisse Stufung der Luftzuführung zu erreichen; auch gezielte Brennstoffeindüsung in die heiße innere Rezirkulationszone einer Drallflamme fällt unter diese Maßnahmenkategorie.

Für eine einstufige Erdgasflamme in dem Drallbrennkammersystem des Instituts für Energieverfahrenstechnik, bei der nur „thermisches“ NO auftreten kann, sind in *Bild 20* gemessene  $\text{NO}_x$ - und CO-Konzentrationen über dem Luftfaktor  $\lambda$  aufgetragen. Man erhält den typischen  $\text{NO}_x$ -Verlauf mit einem Maximum bei  $\lambda$  etwa 1 wegen der hier auftretenden höchsten Temperaturen. Die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen sind aufgrund der gleichmäßigen Temperaturverteilung auf niedrigem Temperaturniveau für eine einstufige Erdgasflamme ohne durchgeführte Minderungsmaßnahmen niedrig. Die CO-Meßwerte steigen nahe  $\lambda = 1$  in bekannter Weise stark an. Auch bei zu hohen Luftfaktoren verschlechtert sich der Ausbrand rapide, weil nämlich dann die Brennraumtemperatur etwa  $800^\circ\text{C}$  unterschreitet.

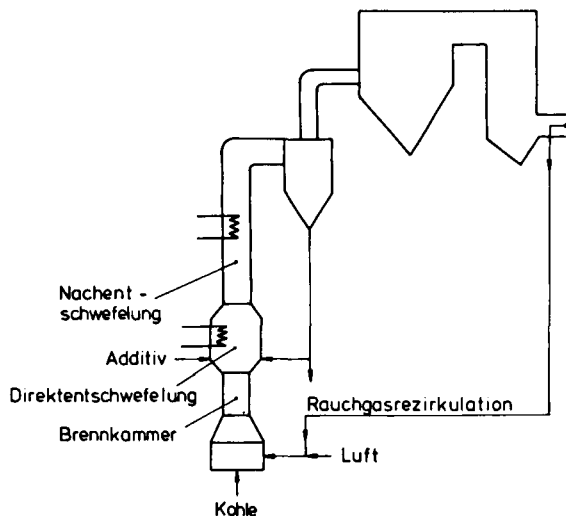


*Bild 21:*  
 Einfluß der Luftstufung auf die NO-Bildung bei einer Heizöl-EL-Flamme

Wie bei konstanten Gesamtluftfaktoren durch eine gestufte Verbrennungsluftzufuhr die  $\text{NO}_x$ -Emission bei der Verbrennung von Heizöl EL beeinflusst werden kann, ist *Bild 21* zu entnehmen. Eine Aufteilung der Verbrennungsluft von 50% durch den Drallerzeuger und 50% tangential am Beginn der Anschlußgeometrie bewirkt eine etwa 50%ige  $\text{NO}_x$ -Minderung. Bei den bisher realisierten Stufungsverhältnissen ist die Flamme völlig stabil und die CO-Emissionen zeigen keinen signifikanten Anstieg.

### Prinzip eines Direktentschwefelungsverfahrens mit dem Drallbrennkammersystem

Mit *Bild 22* wird abschließend gezeigt, wie der neue Reaktortyp Drallbrennkammersystem in eine mit festen Brennstoffen beheizte Kesselanlage integriert werden könnte. Da zu erwarten ist, daß die einzelnen Kohlekörner in der relativ kleinen Brennkammer nicht vollständig ausbrennen, wird der Drallbrennkammer ein Stromreaktor nachgeschaltet und nach einer Heißentstaubung an den eigentlichen Kessel angeschlossen. Die Zugabe von Kalksteinmehl als Additiv erfolgt unmittelbar am Ende der Brennkammer im Bereich der sogenannten Anschlußgeometrie, von wo aus der Kalk zunächst in den isothermen Bereich der Brennkammer eingesaugt wird. Etwa an der gleichen Stelle wird auch ein Teil des rückgeführten Staubes zugeführt, falls dies zur Verbesserung des Ausbrandes erforderlich sein sollte. Die Verbrennungsluft wird, wie vorher schon ausgeführt, mit einem entsprechend starken Drall zugeführt. Abhängig von der gewünschten Reaktortemperatur wird eine mehr oder weniger große Menge an Rauchgas vom kalten Ende der Kesselanlage zurückgeführt. Gleichzeitig wird aber,



*Bild 22:*  
Verfahrensschema einer Direktentschwefelung mit dem Drallbrennkammersystem des Instituts  
für Energieverfahrenstechnik

wie in diesem Bild angedeutet, zur Absenkung der Reaktortemperatur im Bereich der Anschlußgeometrie Wärme aus dem System ausgekoppelt. Es bleibt abzuwarten, ob mit der so konzipierten Anlage auch bei Kohle als Brennstoff ähnlich hohe Entschwefelungsgrade erreichbar sind, wie sie an Wirbelschichtfeuerungen gemessen wurden. Es stünde dann ein Entschwefelungsverfahren für kleinere Leistungen zur Verfügung, das eine relativ kostengünstige Entschwefelung, vor allem auch für Altanlagen, gestatten würde. In einer späteren Entwicklungsstufe wäre dann gegebenenfalls daran zu denken, eine Anwendung auch für größere Anlagen zu prüfen.

### **Zusammenfassung**

Ausgehend von einem Überblick über die Entwicklung des Energieverbrauchs und des damit verbundenen Anstiegs des Schadstoffausstoßes, werden neben Primärmaßnahmen zur Stickstoffoxidminderung insbesondere Möglichkeiten zur Reduzierung von Schwefelemissionen diskutiert. Grundsätzlich hat man hierbei zwischen solchen Verfahren zu unterscheiden, bei denen die Entschwefelung durch Zugabe von Additiven am kalten Ende einer Feuerung erfolgt und solchen, bei denen die Additive direkt in den Feuerraum eingebracht werden. Kostengünstiger wären in jedem Falle die letztgenannten Verfahren. Da diese aber mit Ausnahme des Wirbelschichtverfahrens noch nicht genügend leistungsfähig sind, haben sich vorerst die kostenintensiveren Naßverfahren zur Rauchgasentschwefelung durchgesetzt. Es erscheint aber aussichtsreich, Verfahren zur Heißentschwefelung zu entwickeln, die denen der Rauchgasentschwefelung technisch gleichwertig, aber erheblich wirtschaftlicher sind. An einem solchen Verfahren, das hier vorgestellt wurde, wird derzeit am Institut für Energieverfahrenstechnik gearbeitet. Es besteht im wesentlichen aus einer Drallbrennkammer, einem nachgeschalteten Entschwefelungsreaktor und einer anschließenden Heißentstaubung. Nach diesem Verfahren werden bei den bisher an  $\text{SO}_2$ -dotierten Erdgasflammen durchgeführte Versuche ähnlich hohe Entschwefelungswerte wie bei Wirbelschichtfeuerungen erreicht. Es bleibt abzuwarten, wie sich in diesem Reaktortyp die Entschwefelung von Kohle- und Schwerölflammen verhält. Bei entsprechend günstigen Ergebnissen könnte dann dieses Reaktorsystem ohne hohe Kosten an vorhandene Kesselanlagen angeflanscht werden. Dabei wird insbesondere an eine Umrüstung von Altanlagen kleinerer Baugröße gedacht.

### **Schrifttum**

- [1] Schaefer, H.: Struktur und Analyse des Energieverbrauches in der Bundesrepublik Deutschland. Technischer Verlag Resch, München 1980.
- [2] Grathwohl, M.: Energieversorgung, Ressourcen, Technologien, Perspektiven. 2. Auflage, Berlin, New York 1983.
- [3] Trockenperioden gefährden den Wald. VDI-Nachrichten Nr. 43 / 26. Oktober 1984, S. 29.
- [4] Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungsanlagen) vom 22. Juni 1983. BGBl. I (1983), S. 719.

- [5] Minderung der Stickstoffoxidemissionen aus Großfeuerungsanlagen. Beschluß der Umweltministerkonferenz vom 5. April 1984, BMI-Umwelt (1984), Nr. 102, S. 27–28.
- [6] Richter E.: Der technische Stand der Rauchgasentschwefelung in der Bundesrepublik Deutschland. Umwelt 3 (1984), S. 191–205.
- [7] Hein, K. und Schiffers, A.: Verbesserung der natürlichen Schwefeleinbindung bei der Verfeuerung rheinischer Braunkohle. Brennstoff-Wärme-Kraft 31 (1979) 10, S. 389–391.
- [8] Reh, L.: Neue für die Kalkindustrie bedeutende verfahrenstechnische Entwicklung im Umweltschutz. Lurgi Umwelt- und Chemotechnik GmbH; Vortragsmanuskript anlässlich der 30. Sitzung des Technischen Ausschusses des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie e. V. am 18. 1. 1983 in Köln.
- [9] Carlowitz, O., Jeschar, R.: Entwicklung eines variablen Drallbrennkammersystems zur Erzeugung hoher Energieumsetzungsichten. Brennstoff-Wärme-Kraft 32 (1980), S. 495–502.
- [10] Carlowitz, O., Scholz, R., Jeschar, R.: Vereinfachte Berechnung von Wirbelfäden zur Erzeugung freier Turbulenz in Mischkammern. Abhandlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft, Band XXXI, Verlag Erich Goltze GmbH & Co. KG, Göttingen (1980).
- [11] Carlowitz, O., Jeschar, R.: Zur Entstehung, Beeinflussung und Wirkungsweise von Wirbelfäden in Zyklonbrennkammer. VDI-Bericht Nr. 346 (1979), S. 241–252.
- [12] Carlowitz, O.: Modellversuche zur gezielten Beeinflussung der Strömung in einer Zyklonbrennkammer. Dissertation Technische Universität Clausthal (1978).
- [13] Carlowitz, O., Scholz, R., Jeschar, R.: Modellvorstellung über die Wirkungsweise von Wirbelfäden zur Erhöhung der Verbrennungsdichte in einer Zyklonbrennkammer. Chemie-Ing. Techn. 50 (1978), S. 716–717.
- [14] Scholz, R., Carlowitz, O., Jeschar, R.: Untersuchung zur Beeinflussung der Strömung in einer Zyklonbrennkammer zur thermischen Nachverbrennung. Gas-Wärme-Inter. 26 (1977), Nr. 1.
- [15] Leschonski, K., Röthele, S., Menzel, U.: A Special Feeder for Diffraction Pattern Analysis of Dry Powders. Part. Charact. I (1984), S. 161–166.
- [16] Jeschar, R., Scholz, R., Schopf, N.: Heißentschwefelung in Drallbrennkammersystemen und einem isothermen Rohrreaktor. VDI-Bericht Nr. 574 (1985), S. 673–678.
- [17] Chughtai, M. Y., Michelfelder, S.: Schadstoffeinbindung durch Additiveinblasung um die Flamme. Brennstoff-Wärme-Kraft 35 (1983), S. 75–83.